

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：53101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871032

研究課題名(和文) 単接合型太陽電池に最適なバンドギャップを持つ新材料による新型薄膜太陽電池の創出

研究課題名(英文) Development of a new type of thin film solar cell based on a new material with suitable band gap for single junction type solar cell

研究代表者

荒木 秀明 (ARAKI, Hideaki)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40342480

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：InやSeを含まないCu₂GeS₃ (CGS)薄膜を蒸着・硫化法を用いて作製し、そのCGS薄膜を光吸収層に用いて、glass/Mo/CGS/CdS/ZnO:Al/Al構造の太陽電池素子を形成した。得られた薄膜の平均組成は、ほぼ化学量論組成であり、X線回折より薄膜はCGSであることが確認された。また、光学測定からバンドギャップは1.5-1.6 eVと見積もられ、可視光領域において10000 cm⁻¹台の光吸収係数を持つことを明らかにした。この方法により作製したCu₂GeS₃薄膜太陽電池において、開放電圧380mV、短絡電流密度12.6 mA/cm²、曲線因子0.355、変換効率1.7%を得た。

研究成果の概要(英文)：In- and Se-free Cu₂GeS₃ (CGS) thin films were prepared by thermal evaporation followed by sulfurization, and photovoltaic cells with a glass/Mo/CGS/CdS/ZnO:Al/Al structure were fabricated. The average compositions of the films were considered to be the stoichiometric compositions. The X-ray diffraction spectra of the sulfurized films were attributed to Cu₂GeS₃. By optical measurement, the band gap energy was estimated to be 1.5-1.6 eV. In the visible region, a CGS film has an optical absorption coefficient that is on the order of 10000 cm⁻¹. A solar cell fabricated using the Cu₂GeS₃ thin film exhibited an open-circuit voltage of 380mV, a short circuit current density of 12.6mA/cm², a fill factor of 0.355, and a conversion efficiency of 1.70%.

研究分野：応用物理学

キーワード：新機能材料 太陽電池材料

1. 研究開始当初の背景

クリーンエネルギー創出の一翼を担う次世代太陽電池として Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), CdTe などの光吸収層材料に注目が集まっている。このような中、これらの材料は希少元素のインジウム(In), テルル(Te), 毒性のあるセレン(Se), カドミウム(Cd)などを使用しており, In 価格の高騰, 資源の枯渇, 資源偏在や囲い込みによる供給の不安, 有害元素による環境問題など, 資源に関する問題が山積している。資源が少ない日本において, 資源問題は重要な課題であり, 希少資源や不足資源に対する解決策として, 使用する材料の多様化や代替材料技術の開発が望まれている。このような観点から, 今後更なる太陽電池の高効率化や製造プロセスの開発とともに, 原料ソースを多様化し, インジウムや毒性元素を使用しない新材料探索が重要な課題となっている。

近年, Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)や Cu₂ZnGeS₄ (CZGS), CZTS-CZGS 混晶系を用いた薄膜太陽電池に関する研究が報告され, 供給不足が懸念されるインジウムを使用しないインジウムフリー薄膜太陽電池として構成元素を多元化することで新規な材料の開発が進められている。しかし, このような多元化する方向の材料開発は, 光吸収層の組成制御を困難にするとともに製膜プロセス・装置を複雑化することになり, 高効率化が困難で高コスト化してしまう問題があった。

2. 研究の目的

本研究では, 従来と逆の発想として, 構成元素を減らし, 組成制御性の向上と製膜装置の簡素化を図ることで, 高性能・低コスト化の両立を目指した。汎用材料の銅(Cu), ゲルマニウム(Ge), 硫黄(S)から構成される Cu₂GeS₃ (CGS)に着目し, これを光吸収材料として用いることで三元素から成る新型薄膜太陽電池を創出することを目的とした。

本材料は高い光吸収係数および単接合の太陽電池光吸収層として適した約 1.5 eV のバンドギャップを持っており, 薄膜太陽電池に最適な光吸収層材料の候補の一つである。

この Cu₂GeS₃ 化合物薄膜を以下の方法により作製を試みた。

- (1) Cu/Ge 積層前駆体(プリカーサ)薄膜の硫化による Cu₂GeS₃ 薄膜の作製
- (2) Cu₂GeS₃ 化合物を蒸着源として用いた Cu₂GeS₃ 薄膜の作製
- (3) GeS₂ 及び S 雰囲気中での Cu 薄膜の熱処理による Cu₂GeS₃ の作製

これらの方法により, 得られた Cu₂GeS₃ 薄膜を用いて, 薄膜太陽電池を試作し, 光電変換効率の評価を通じて, 新型薄膜太陽電池光吸収層材料としてのポテンシャルを明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

(1) Cu/Ge 積層前駆体(プリカーサ)薄膜の硫化による CGS 薄膜の作製

Cu/Ge 積層プリカーサをソーダライムガラス(SLG)及び SLG/Mo 基板上に真空蒸着法により作製した。成膜条件は真空度 6×10^{-4} Pa 下および基板温度 150°C とし, Cu は電子線蒸着法により成膜し, Ge はポート加熱により成膜した。このようにして得られたプリカーサの Cu/Ge 組成比は約 1.9 であった。このプリカーサをガラス容器に 50mg の固体硫黄 S とともに入れ, 大気圧の窒素ガスで満たした電気炉中に置き, 室温から 10°C/min で 580°C まで昇温し, 580°C で 2h 保持後, 放冷することによって硫化を行った。得られた薄膜試料は, X 線回折(XRD)による構造解析, 蛍光 X 線(XRF)による組成分析, エネルギー分散型分光装置付走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)を用いて表面観察を行った。バンドギャップは, SLG 上に作製した試料に対して, UV-vis-NIR 分光光度計を用いた反射率と透過率の測定から見積もった。太陽電池素子の作製は, SLG/Mo/Cu₂GeS₃ 薄膜に対し, n 型半導体バッファ層として CdS を化学浴堆積 (CBD) 法で堆積させた。CBD は, 0.415M CH₄N₂S (142.8ml), 0.04M CdI₂ (17.8ml), 28wt%アンモニア水(38.0ml)の混合溶液を用い, Cu₂GeS₃ 試料を溶液に浸し, 70°C の温浴中で 20 分間反応させることによって Cu₂GeS₃ 上に CdS 薄膜を成膜した。成膜した試料は 200°C, 30 分間, 大気中でアニールした。その上に窓層として ZnO:Al(約 300nm)を RF スパッタ法で成膜後, Al 櫛形上部電極を蒸着法で形成し, SLG/Mo/Cu₂GeS₃/CdS/ZnO:Al/Al 構造の太陽電池素子を作製した。太陽電池素子はソーラーシミュレータを用いて, AM1.5, 100 mW/cm² 下で光起電力特性 J-V 特性を測定した。

(2) Cu₂GeS₃ 化合物を蒸着源として用いた Cu₂GeS₃ 薄膜の作製

Cu (6N), Ge (5N), S (6N)を原料に用いて真空封入した内径 =10mm の石英アンブル中で 1000°C まで加熱, 熔融し, 合成された Cu₂GeS₃ を蒸着源として用いた真空蒸着法により基板上に硫化物薄膜を作製した。

(3) GeS₂ 及び S 雰囲気中での Cu 薄膜の熱処理による Cu₂GeS₃ の作製

硫化時の薄膜中の GeS_x の再蒸発による分解が問題とならないように, プリカーサを Cu 薄膜とし, GeS₂ 粉末及び固体硫黄 S と共にガラス容器中で加熱し, GeS₂ と S の蒸気との反応により Cu₂GeS₃ 薄膜を形成することを試みた。SLG 基板と SLG に Mo を DC スパッタ法により成膜した SLG/Mo 基板上に Cu を 0.24µm 蒸着し, SLG/Mo/Cu プリカーサを作製し, そのプリカーサを大気圧, N₂ 雰囲気下で GeS₂ 粉末, 固体硫黄と共に加熱することで蒸気と反応させ, 硫化物薄膜を作

製した。そのプリカーサを大気圧下で N_2 を流しながら GeS_2 粉末, 固体硫黄と共に加熱することで蒸気と反応させ, 硫化物薄膜を得た。この反応時の保持温度を $400 \sim 580$ まで変化させ, 異なる反応温度条件での硫化物薄膜について検討した。得られた薄膜は, EDS, XRD, SEM, UV-vis-NIR を用いて評価するとともに Mo 上に形成した薄膜を用いて太陽電池素子化し, 疑似太陽光照射下において電流密度-電圧(J-V)特性を測定した。

4. 研究成果

(1) Cu/Ge 積層前駆体(プリカーサ)薄膜の硫化による Cu_2GeS_3 薄膜の作製

Cu_2GeS_3 の化学量論組成比は, $Cu/Ge=2$, $S/(Cu+Ge)=1$ である。EDS 測定から, 得られた Cu_2GeS_3 薄膜の表面組成は, SLG 基板上的試料は $Cu/Ge=1.96$, $S/(Cu+Ge)=0.95$ であり, SLG/Mo 基板上的試料は $Cu/Ge=2.08$, $S/(Cu+Ge)=0.94$ とほぼ化学量論組成比に近い組成が得られた。プリカーサの Cu/Ge 組成比 $Cu/Ge=1.9$ と比べ硫化後の組成比が増加した原因は, 硫化中の高温下における硫化ゲルマニウムの再蒸発によるものと考えられる。

図 1 に XRD パターンを示す。SLG 上, SLG/Mo 上の薄膜の XRD ピークは, いずれも正方晶構造(PDF 00-041-1035)或いは単斜晶構造(PDF 01-088-0827)の Cu_2GeS_3 に帰属された。正方晶と単斜晶構造の回折ピークはほぼ同じ位置に現れることから判別は困難であるが, 60° 付近に弱い回折ピークが見られていることから単斜晶構造が示唆された。

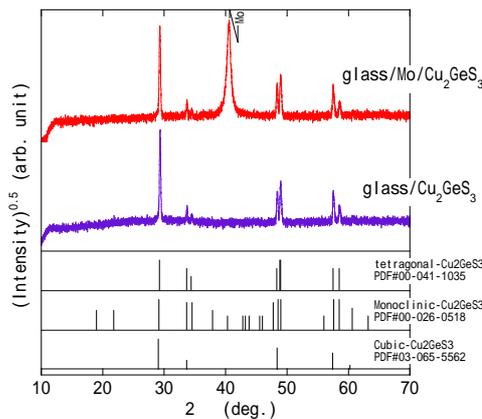


図 1 XRD パターン

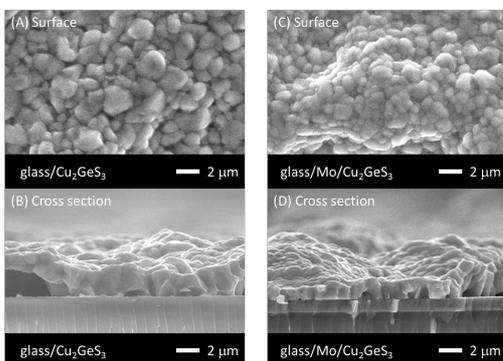


図 2 SEM 観察像

図 2 に薄膜の表面及び断面 SEM 像を示す。SLG, SLG/Mo 基板上的試料は, とともに明瞭な結晶粒が観察され, 粒系は $1 \sim 2 \mu m$ であったが, ドーム状の大きな空隙や大きな凹凸も観察された。これらは, おそらく硫化時の昇華性の硫化ゲルマニウムの再蒸発や硫化による薄膜の体積膨張によるものと考えられる。

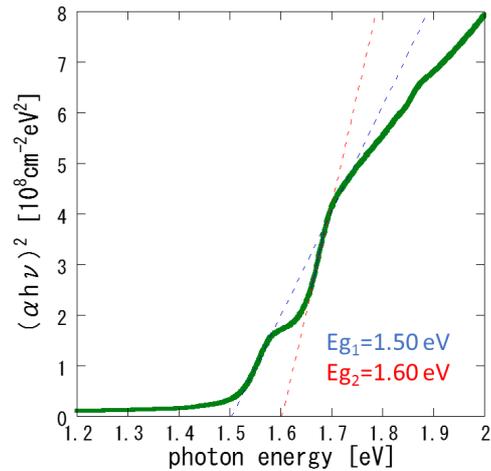


図 3 Tauc プロット

図 3 にガラス基板上に形成した Cu_2GeS_3 薄膜の透過率と反射率から求めた光吸収係数 α を用いて, 光エネルギー $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ プロット(Tauc プロット)を示す。可視光領域において光吸収係数は $10^4 cm^{-1}$ 台であることがわかった。Tauc プロットの光吸収端の外挿値から Cu_2GeS_3 のバンドギャップは $1.5 \sim 1.6 eV$ と見積もられた。

SLG/Mo 上に作製した Cu_2GeS_3 薄膜を用いて約 $4 \times 4 mm$ 角の太陽電池セルを 12 セル作製し, J-V 特性を評価した(図 4)。

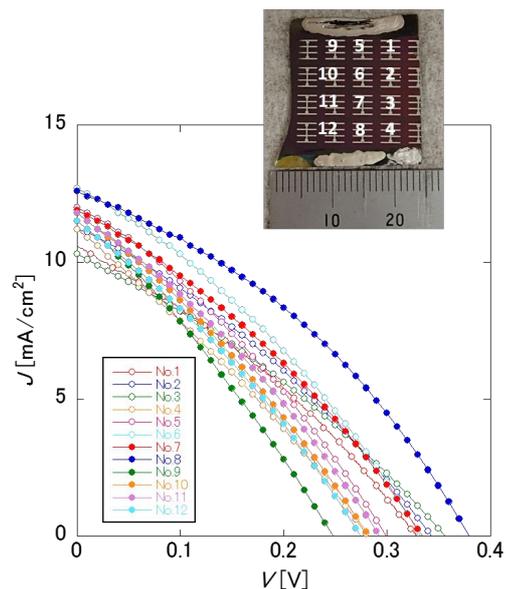


図 4 各セルの J-V 特性と太陽電池の外観

最も高い開放電圧は $380 mV$, 最も低い開放電圧は $248 mV$ であった。このようなセルによる特性の差は薄膜の組成や SEM 観察で見られた薄膜の品質の面内分布に起因する

と考えられる。最も良好な特性を示したセルにおいて、開放電圧 $V_{oc}=380\text{mV}$ 、短絡電流密度 $J_{sc}=12.6\text{mA/cm}^2$ 、曲線因子 $FF=0.355$ 、変換効率 $PCE=1.70\%$ を得た。

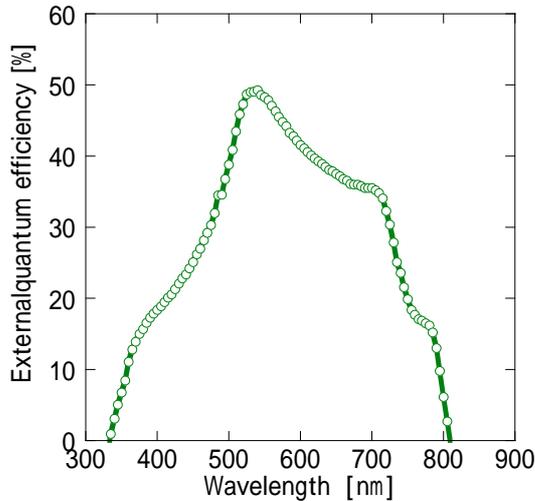


図5 外部量子効率の入射光波長依存性

図5に、このセルの外部量子効率の入射光波長依存性を示す。約800nm付近に光吸収端が観察され、この吸収端波長より、バンドギャップは1.55-1.65eVと見積もられ、SLG上に作製した Cu_2GeS_3 から見積もられたバンドギャップとほぼ一致する値が得られ、単接合太陽電池の光吸収層として適したバンドギャップを持つことが確認された。

本成果は、 Cu_2GeS_3 薄膜太陽電池の光起電力の初めての報告であり、三元系のインジウムフリー材料である Cu_2GeS_3 が新規な光吸収層として適した特性を持ち、太陽電池光吸収層として十分に機能することを明らかにした。今後、結晶粒間の空隙の抑制など Cu_2GeS_3 薄膜の高品質化により更なる変換効率の向上が期待される。

(2) Cu_2GeS_3 化合物を蒸着源として用いた Cu_2GeS_3 薄膜の作製

Cu_2GeS_3 を蒸着源として真空蒸着により作製した薄膜のSEM像を図6に示す。成膜したままの薄膜(As-deposited film)では、二層に分離している様子が観察され、蒸着時に昇華性の硫化ゲルマニウムなどへの分解が起こっていると考えられる。

成膜したままの試料は、XRD測定において明瞭な回折ピークは得られなかった。この試料を赤外線加熱炉の石英チャンバー内に固体硫黄と共に入れ、580で加熱・硫化処理を行うことで、XRDの回折ピークから Cu_2GeS_3 の形成を確認した。

硫化処理を行うことで Cu_2GeS_3 の形成は確認できたが、プリカーサの作製条件・組成によって Cu_2GeS_3 薄膜中に空隙が生じるなど、表面形態が悪く、緻密で平滑な Cu_2GeS_3 薄膜を得ることができなかった。

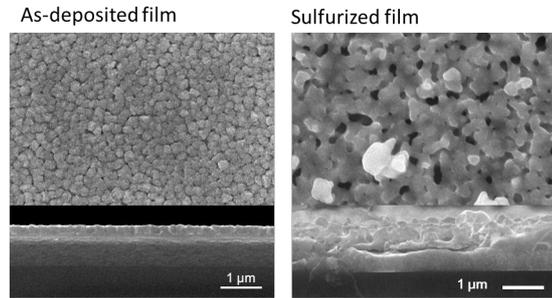


図6 Cu_2GeS_3 蒸着源を用いた真空蒸着膜のSEM像

(3) GeS_2 及び S 雰囲気中での Cu 薄膜の熱処理による Cu_2GeS_3 の作製

EDS分析より、SLG、SLG/Mo基板上に作製した薄膜において共に、反応温度500以上のサンプルにおいて、化学量論組成に対しGe過剰な組成が得られた。従って、500以上の温度領域ではプリカーサにGeが十分に供給され、 Cu_2GeS_3 への反応が十分に進むと考えられる。また、XRD測定より、400~580で反応させた全ての試料において Cu_2GeS_3 に帰属されるピークが観察された。また400のサンプルにおいてはCuSに帰属されるピークも観察され、未反応のCuSが存在することがわかった。SEM観察から、SLG、SLG/Mo基板ともに同様の表面形態となり、特に500以上において、結晶が島状に成長し、基板が露出した部分が多く観察された。(図7)

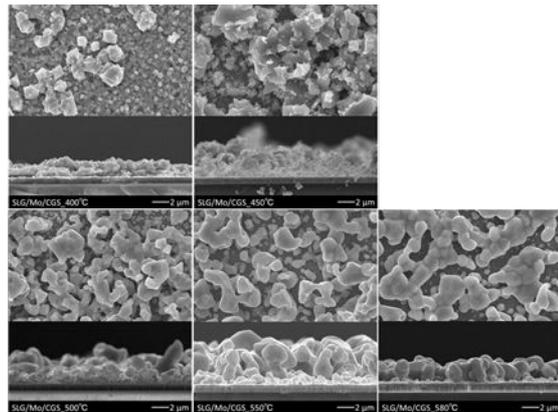


図7 SLG/Mo上の試料の表面及び断面SEM像

また、SLG上に作製した薄膜の光学評価から、このようにして得られた500以上の Cu_2GeS_3 薄膜では、吸収端が観察され、バンドギャップは約1.5 eVであることが確認された。一方、450以下のサンプルでは $h\nu=1.0\sim 2.5\text{eV}$ 測定範囲において、吸収端が観察されなかった。これはCuSなどの不純物に起因すると考えられる。

このようなSLG/Mo基板上に作製した Cu_2GeS_3 薄膜を用いて太陽電池素子化を行い、光起電力特性を測定したJ-V特性を図8に示す。450以上で作製した試料において光起電力特性を得られることが確認され、特に580のサンプルにおいて0.58%の最も高

い変換効率が得られ、500 のサンプルにおいて開放電圧 $V_{oc}=489$ mV が得られた。本方法により Cu/Ge 積層プリカーサを用いた場合よりも高い開放電圧を得ることに成功した。

図9にこれらのセルの外部量子効率特性を示す。いずれの温度で作製したセルにおいても 800 nm 付近に光吸収端が観察され、光吸収層のバンドギャップは約 1.5eV と推定され、SLG 基板上的試料の光学測定から見積もられたバンドギャップと一致しており、本方法で形成された Cu_2GeS_3 が光吸収層として十分機能していると言える。このように Cu プリカーサを GeS_2, S 蒸気中で熱処理するだけで Cu_2GeS_3 薄膜を作製することができ、シンプルなプロセスを用いた低コスト化の可能性を示した。

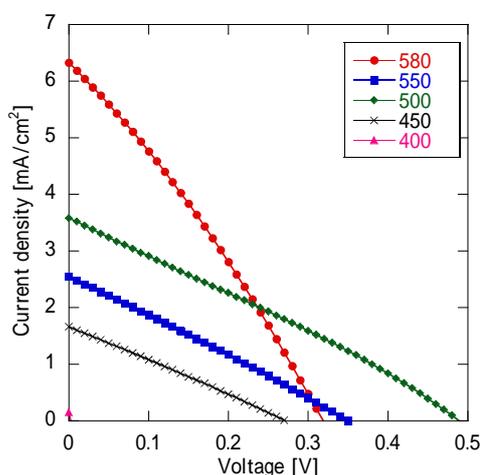


図8 J-V 特性

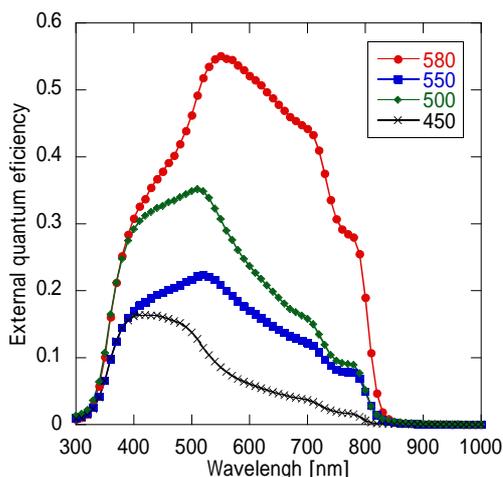


図9 外部量子効率特性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri, "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based thin film solar cells by

sulfurization of Cu/Ge stacked precursors", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53, 05FW10-1~4 (2014)
doi:10.7567/JJAP.53.05FW10.

〔学会発表〕(計 4 件)

知野広太郎, 豊永詞, 金井綾香, 荒木秀明, 「 GeS_2 と S 蒸気反応を用いた Cu_2GeS_3 薄膜太陽電池の作製」, 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 13 日, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県・平塚市).

Hideaki Araki, "Progress in thin film solar cells based on Cu_2SnS_3 and the related compounds, Cu_2GeS_3 and Cu_2SiS_3 ", International workshop for young researchers on thin film compound semiconductor solar cells, 2014 年 11 月 28 日, Ryukoku University Avanti Kyoto Hall (Kyoto・Kyoto).

木村和貴, 荒木秀明, 「 Cu_2GeS_3 薄膜太陽電池の作製と太陽電池への応用」, 第 3 回高専-TUT 太陽電池合同シンポジウム, 2013 年 12 月 22 日, 木更津高専(千葉県・木更津市).

Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo and Hironori Katagiri, "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based Thin Film Solar Cells by Sulfurization of Cu/Ge Stacked Precursors", 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, 2013 年 9 月 19 日, Doshisha Univ., Kyotanabe Campus (Kyoto・Kyotanabe).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 秀明 (ARAKI, Hideaki)

長岡工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：40342480